

PRODUCCION DE ULSD (15 ppm) EN PLANTAS DE MEDIA PRESION DE PEMEX REFINACION

Ing. Carlos Saúl Álvarez Islas / Pemex Refinación / carlos.saul.alvarez@pemex.com
Luis Miguel Rodríguez Otal / Albemarle Corporation / luis.rodriguez@albemarle.com

Sinopsis:

El Proyecto de Producción Temprana de Diésel de Ultra Bajo Azufre de 15 ppm (ULSD) de Pemex Refinación es el proyecto ecológico más importante en México. Por su situación geográfica (al norte del país) la Refinería de Cadereyta ha sido pionera en este proyecto, primero utilizando catalizadores másicos en las unidades de alta presión [1] y posteriormente asumiendo el reto de su producción en las unidades de media presión mediante la óptima selección de los catalizadores a utilizar.

La selección de los catalizadores se hizo a través de pruebas de Planta Piloto realizadas en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), el cual también definió los internos a ser utilizados en los viejos reactores de la unidad, que anteriormente trabajaban únicamente con cestas (canastillas). La unidad fue diseñada en los años 70's para producir Diésel de 5,000 ppm y no cuenta con sistema de lavado de gases de recirculación. Tres condiciones fueron base para la selección: a) No modificar el tipo de carga a la unidad; b) mantener el flujo de carga de la planta por arriba del 92 % de su valor de diseño y c) alcanzar un ciclo de corrida de al menos 18 meses.

Una vez realizada la colocación del distribuidor y de cargar en forma densa el Sistema Catalítico, se procedió a la sulfhidración del mismo con Dimetil Disulfuro (DMDS) y su posterior puesta en operación en febrero del 2014, a la fecha, la planta ha producido un ULSD con 9 ppm de Azufre en promedio.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en las diferentes etapas del proceso (cargado, sulfhidrado y puesta en marcha de la unidad U-800-I de la Refinería de Cadereyta) así como las condiciones de operación, las problemáticas, limitaciones y la calidad del producto obtenido durante más de un año de operación. También se presenta un detallado estudio de la evaluación de la desactivación que el catalizador muestra a lo largo de los 18 meses de operación y finalmente se presenta una proyección de la duración esperada de la corrida, la cual sigue en desarrollo hasta el día de hoy, por lo que Pemex Refinación considera un éxito la producción del ULSD de 15 ppm en unidades de media presión.

Introducción:

El Tratado de Libre Comercio de Norte América (NAFTA por sus siglas en inglés) obligan a que todo el transporte de Diésel que ingrese a los Estados Unidos de Norteamérica (EE.UU.) utilice ULSD con 15 ppm de Azufre, lo que generó para México la necesidad de contar con este combustible para evitar que el transporte mexicano se viera impedido de trasladar las exportaciones de este país a su vecino del norte. Pemex estructuró un proyecto global para producir ULSD, el cual consta de 3 etapas: a) la producción de ULSD en la Refinería de Cadereyta utilizando catalizadores másicos, lo cual no requería ninguna modificación en la unidad respectiva, b) la etapa de Producción Temprana de ULSD, la cual demandaba modificaciones menores de las unidades respectivas (internos de los reactores y limpieza de equipo de transferencia de calor) y catalizadores de alta actividad, y finalmente c) la etapa de producción global, en la cual se contemplan la construcción de nuevas unidades en las seis refinerías con las que cuenta Pemex Refinación. Al final del proyecto, la totalidad del Diésel que se producirá y usará en México será ULSD con 15 ppm de Azufre.

Por su situación geográfica, ver Figura 1, la producción de ULSD en México se inició en la Refinería de Cadereyta, la cual tiene 3 unidades Hidrodesulfuradoras para la producción de Diésel. Una de ellas,

la U-700-II, construida en los años 90's, la cual inició la producción del ULSD en el 2007 utilizando catalizador másico, las otras dos unidades, construidas en los años 70's, U-700-I y U-800-I, son de tecnología nacional y por su baja presión de operación (54 bares a la entrada del reactor y una Presión Parcial de H_2 promedio en la zona de reacción de 34 bares) no podían seguir la misma ruta que la Planta U-700-II. Estas unidades fueron diseñadas para tratar una mezcla de Turbosina (34%v), Kerosina (17%v) y Gasóleo Ligero Primario (49 %v) y producir un Diésel de 5,000 ppm de Azufre. Las unidades tienen un sólo reactor con una sola cama, no cuentan con sistema de lavado de gases de recirculación, y utilizan como H_2 de reposición una corriente proveniente de las unidades de Reformación Catalítica de Naftas de la refinería, la cual tiene en promedio, una pureza del 86 % mol. Sin embargo, con estas unidades, Pemex Refinación podía producir un Diésel con 500 ppm de Azufre, la cual es una de las dos especificaciones que actualmente están vigentes en México.



Figura 1. Refinerías de Pemex Refinación y su zonas de influencia respectiva

Por necesidades del mercado interno de México, Pemex limitó cualquier reducción de la carga a las unidades U-700-I y U-800-I a un máximo del 8 %v de su carga de diseño, esto es de 165.6 m³/hr (25,000 bls/día) a 145.8 m³/h (22,000 bls/día), que es el promedio histórico que tuvieron estas unidades en los últimos 5 años.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en las diferentes etapas del proceso (cargado, sulfhidrado y puesta en marcha de la unidad) así como las condiciones de operación, las problemáticas, limitaciones y la calidad del producto obtenido durante más de un año de operación de la Planta U-800-I de la Refinería de Cadereyta.

Desarrollo:

Rediseño de los internos del reactor:

Dada la antigüedad de la Planta U-800-I, esta unidad no contaba con un Plato Distribuidor en la parte superior del reactor, por lo que para “asegurar” una buena distribución de la mezcla líquido-gas se utilizaban canastillas sumergidas en las capas superiores de la cama catalítica; por lo que respecta al cono colector del fondo, éste era de tan grande, que su altura superaba la línea de tangencia del reactor.

A través del Instituto Mexicano del Petróleo se realizó el análisis y evaluación de las diversas tecnologías de platos distribuidores / colectores de fondo disponibles en el mercado, los criterios utilizados para la evaluación de los distribuidores fueron los siguientes [2]:

- a) Distribución y distancia entre los puntos de goteo.
- b) Caída de presión a través del plato.
- c) Patrón de descarga de la mezcla gas-líquido.
- d) Efecto del desnivel del plato sobre el patrón de descarga de la mezcla gas-líquido.
- e) Sensibilidad a los cambios de carga en la unidad.
- f) Metodología y proceso de fijación del plato.
- g) Procedimientos de limpieza y mantenimiento.

Por lo que respecta al colector del fondo del reactor se buscó aquel que, con la menor altura posible, asegurara la menor caída de presión, como resultado de la disminución de sus dimensiones. La tecnología seleccionada permitió obtener una ganancia en el volumen de la cama catalítica de aproximadamente entre el 8.5 y el 9.0 % vol, quedando la parte superior del colector del fondo 800 mm por debajo de la línea de tangencia.

Selección del sistema catalítico:

El sistema Catalítico se eligió a través de pruebas de planta piloto en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo en dos etapas, la primera, utilizando un reactor isotérmico de lecho fijo, con flujo descendente y 60 ml de catalizador y en la segunda se utilizó un reactor, también de lecho fijo y flujo descendente, pero del tipo adiabático y con una capacidad de 500 ml de catalizador. Las condiciones de reacción fueron las que se tienen en la unidad comercial. Se probaron 6 sistemas catalíticos y los criterios de selección fueron:

- a) Actividad catalítica.
- b) Selectividad catalítica.
- c) Consumo químico de H_2 .
- d) Efecto del H_2S en la actividad aparente del catalizador.
- e) Estabilidad catalítica.
- f) Resistencia a contaminantes como Si, Fe y Na.

Una vez seleccionado el proveedor del catalizador, conjuntamente entre Pemex Refinación, el IMP y el proveedor correspondiente, se procedió a realizar una simulación detallada del sistema catalítico mejor calificado para:

- a) Definir el sistema abatidor de caída de presión a colocar en el reactor.
- b) Optimizar las proporciones de las diferentes capas de catalizadores a cargar.
- c) Obtener las condiciones de operación de inicio y final de corrida del ciclo de operación.
- d) Fijar las garantías legales respectivas.

Cargado del reactor industrial:

El Sistema Catalítico cargado en el reactor de la unidad U-800-I fue diseñado conceptualizando el reactor en 4 secciones: La primera tiene como principal objetivo evitar la formación de compuestos que generaran caída de presión a través del reactor y también, la de proteger los catalizadores principales de contaminantes químicos tales como el Na, Fe y Si; en la segunda sección se colocó un catalizador capaz de eliminar los compuestos de Azufre con alta reactividad como son los Mercaptanos, los Sulfuros, Disulfuros y Tiofenos entre otros; la tercera sección fue diseñada con el objetivo de eliminar casi la totalidad de los compuestos nitrogenados y algunos compuesto de Azufre que presentan una mayor dificultad para ser removidos, finalmente la cuarta y última sección fue conceptualizada para remover los compuestos de Azufre más refractarios como son los 4,6,

Dimetildibenzotiofenos, los cuales requieren, para su remoción, una previa etapa de hidrogenación de uno de sus anillos bencénicos.

El cargado de los catalizadores principales se realizó utilizando la técnica conocida como “Cargado Denso”, y las densidades obtenidas durante este proceso estuvieron +/- 3 % dentro de los valores teóricos esperados en base a la información proporcionada por el proveedor del catalizador. En total se cargaron 52,844 kg de catalizador (116,397 lbs) equivalente a un volumen de 72.75 m³, el diagrama conceptual se presenta en la Figura 2.

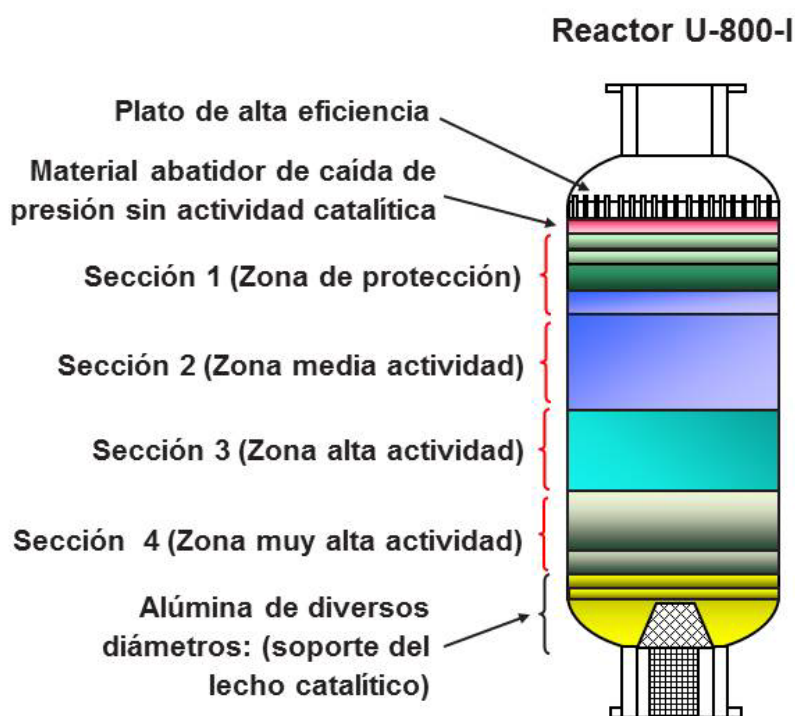


Figura 2. Diagrama conceptual del cargado del Reactor de la Planta U-800-I

Sulfhidración y arranque:

El catalizador fue entregado en estado oxidado, por lo que requería ser sulfhidrado. Pemex Refinación decidió utilizar Dimetil Disulfuro (DMDS) como agente sulfhidrante. La rampa de calentamiento que se siguió durante este proceso, el cual duró 36 horas, se muestra en la Figura 3. Una de las recomendaciones que se siguió de manera estricta durante el sulfhidrado fue la correspondiente a la calidad de la carga a utilizar durante esta etapa, la cual no debía de tener una Temperatura Final de Ebullición (TFE) mayor a los 653 °K (380 °C) y un Número de Bromo superior a 1.2 g/100g. Por seguridad se inyectó el 110 % del DMDS estequiométricamente requerido, el cual fue calculado por la compañía proveedora del catalizador.

Ciclo de operación:

La carga a la unidad es, principalmente, una mezcla de tres corrientes provenientes de la unidad de Destilación Atmosférica. Las proporciones de cada una de las corrientes, como se mencionó anteriormente, son las siguientes: Turbosina 34 % vol., Kerosina 17 % vol. y Gasóleo Ligero Primario

(GOLP) 49 % vol. Las propiedades físicas de cada una de estas corrientes se muestran en la Tabla 1. Es importante mencionar, que la T90% de la fracción más pesada, el GOLP, se encuentra limitada porque la especificación del ULSD en México señala que la T90% debe ser igual o menor a los 618 °K (345 °C). En la Tabla 2 se pueden observar las propiedades químicas más importantes de estas corrientes.

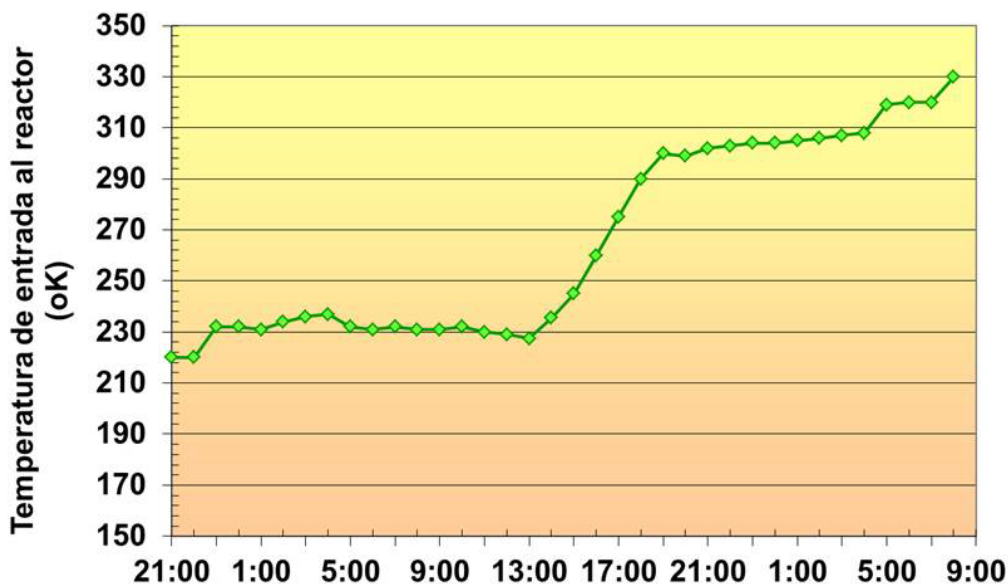


Figura 3. Rampa de calentamiento durante la sulfhidración del catalizador

Tabla 1.- Propiedades Físicas de las corrientes a la Unidad U-800-I

	UNIDADES	TURBOSINA	KEROSINA	GOLP
Peso específico 20/4	a.d.	0.7951	0.8151	0.854
Gravedad API	°API	45.77	41.46	33.61
Viscosidad				
Cinemática @ 40 oC	cSt	1.244	1.766	4.226
Factor de caracterización UOP	a.d.	11.88	11.86	11.8
Temp. de Anilina	°K (°C)	337.4 (64.4)	340.2 (67.2)	347.4 (74.4)
Indice de Cetano	unidades	43.4	48.3	48.9
Destilación ASTM	D-86			
TIE	°K	442.9	472.1	499.4
5%	°K	450.2	479.2	526.7
10%	°K	453.5	482.3	536.5
20%	°K	456.9	487.1	546.8
30%	°K	460.6	492.1	555.3
40%	°K	464.5	497.4	562.8
50%	°K	469.2	503.2	571.2
60%	°K	474.8	509.6	580.0
70%	°K	481.6	516.8	589.8
80%	°K	490.5	525.7	601.5
90%	°K	503.0	539.6	617.4
95%	°K	513.5	555.4	630.5
TFE	°K	528.1	572.5	639.7

Nota:

a.d. = sin unidades (a dimensional)

Tabla 2.- Propiedades Químicas de las corrientes a la Unidad U-800-I

	UNIDADES	TURBOSINA	KEROSINA	GOLP
Azufre total	% peso	0.359	0.634	1.425
Nitrogeno Total	ppm	6	27	356
Nitrogeno Basico	ppm	3	13	112
No de Bromo	g Br/100 g	1.0	1.2	1.2
Parafinas	% vol	80.9	75.7	70.4
Olefinas	% vol	N.D.	N.D.	N.D.
Aromaticos	% vol	19.1	24.3	29.6
Monoaromaticos	% peso	20.5	18.4	18.8
Diaromaticos	% peso	3.4	6.0	8.2
Poliaromaticos	% peso	0.0	0.1	3.8
Aromaticos Totales	% peso	23.9	24.5	30.8
Fierro	ppm	0.08	0.49	0.38
Sodio	ppm	0.21	0.22	0.72
Silicio	ppm	N.D.	N.D.	N.D.

Nota:

N. D. = nivel no detectable

Como era de esperarse, conforme la fracción es más pesada, el contenido de Azufre, Nitrógeno Total y Nitrógeno Básico se incrementa, lo mismo sucede con el contenido de Aromáticos Totales. Llama la atención el brusco incremento del Nitrógeno Total y del Nitrógeno Básico que se observa entre la Kerosina y el GOLP, la información proporcionada nos indica que en el 50 % del GOLP se concentra una importante cantidad de compuestos Nitrogenados, que podrían representar concentraciones del orden de las 300 ppm, esto implica, que ligeras variaciones en la TFE del GOLP tienen un importante impacto en la severidad requerida para la obtención de un Diésel con valores de Azufre menores a las 15 ppm.

Las tres corrientes de la carga a la unidad presentan concentraciones de Aromáticos menores al 30% vol., lo que las sitúa como corrientes típicas provenientes de los crudos pesados mexicanos. La concentración de los compuestos aromáticos saturables a las condiciones de operación de la unidad (diaromáticos y poliaromáticos), como era de esperarse, se incrementa con la TFE de cada una de las corrientes. Disponer de la información referente a los compuestos Aromáticos (concentración y distribución) fue sumamente importante para el diseño del Sistema Catalítico dado que son estos los que definen parámetros tan críticos como la Presión Parcial de H₂ que se tendrá a la salida del reactor y la diferencial de temperatura del mismo, y por lo tanto, el tipo de catalizador a utilizar en la última sección del reactor.

En la información proporcionada por el IMP, no se observan concentraciones importantes de venenos para el catalizador (As, Si, V y Ni), sin embargo, se le solicitó al proveedor del mismo que tuviera en consideración posibles venenos esporádicos, resultado del manejo de las corrientes internas de la refinería (reprocesos). Importante mencionar, que la Refinería de Cadereyta cuenta con una unidad de Coquización Retardada, proceso que es una fuente de contaminantes tales como el Sílice.

Las condiciones de operación más significativas de la unidad se pueden observar en la Tabla 3. Dado que la unidad no cuenta con un sistema de lavado de los gases de recirculación, un parámetro crítico para obtener buenos resultados en esta unidad es controlar la concentración del H₂S en el gas de recirculación de la planta.

La unidad inició su operación el día 6 de febrero del 2014 y debido a los requerimientos de la Refinería de Cadereyta, durante los primeros 30 días de su operación, la unidad fue utilizada para producir un Diésel de Bajo Azufre (LSD) con 400 ppm de Azufre en promedio, esta práctica se

repitió, por espacio de otros 30 días, cuando la unidad llevaba más o menos un año de operación. Es importante señalar que la Refinería de Cadereyta tiene programado producir tanto LSD como ULSD, por lo que, cuando la demanda del primero lo requirió y dada la flexibilidad que la unidad y el sistema catalítico presentan, esta planta se utilizó para completar la producción del Diésel con 400 ppm requerida por el área de influencia de la refinería.

Tabla 3.- Condiciones de operacion basicas de la Unidad U-800-I

CONDICION DE OPERACION	UNIDADES	VALOR
LHSV (*)	hr ⁻¹	2.25
Presion promedio del Reactor	bars	53.7
Relacion H ₂ /HC	Nm ³ /m ³	356
Flujo del gas de reposicion	Nm ³ /dia	192,000
Pureza del gas de reposicion	% mol	> 86
ΔP maxima en el reactor	bars	3.5
H ₂ S en el gas de reciclo	% mol	< 1.54
WABT maxima (fin de ciclo)	°K (°C)	658 (385)

Nota:

(*) Espacio velocidad liquido

En la Figura 4 se presentan los niveles de Azufre que se han tenido a lo largo de la corrida de 16 meses, en ella se pueden observar claramente tres niveles de severidad: la producción de LSD, la elaboración del ULSD y un periodo de “estabilización”, cuando se pasa de producir LSD a ULSD. La línea punteada indica la especificación del LSD en México y la línea completa la del ULSD.

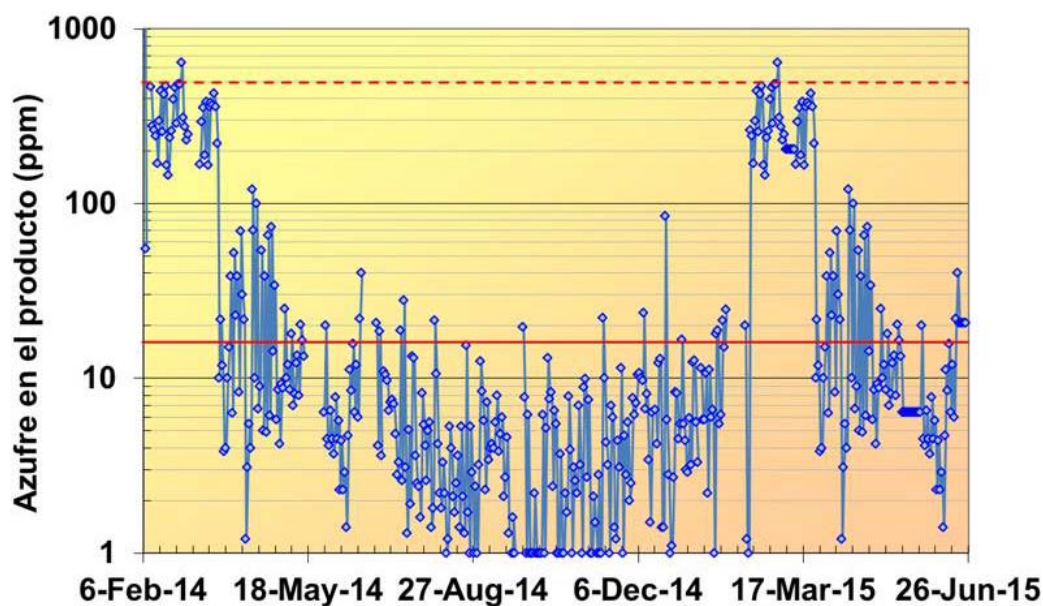
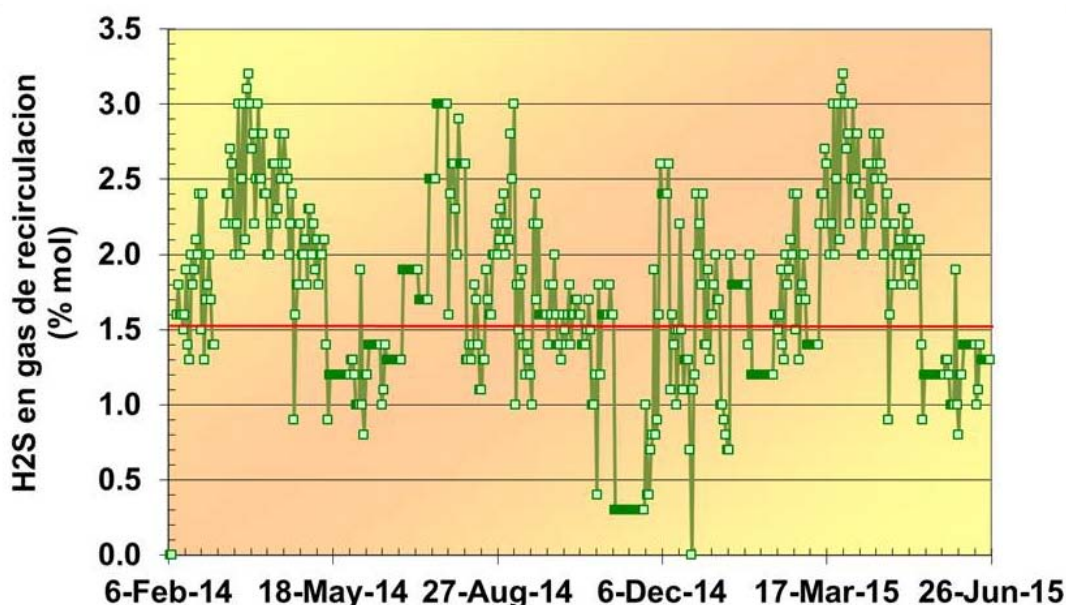


Figura 4. Azufre en el producto a lo largo de 16 meses de operación

De los 16 meses, la unidad ha producido ULSD durante 12 meses aproximadamente y el nivel de Azufre en estos 12 meses ha sido de 9 ppm en promedio, sin embargo se observan en este periodo valores tan bajos como < 0.5 ppm. Es importante destacar que cuando la unidad ha producido ULSD

no se observa ningún valor sostenido por arriba de las 15 ppm de Azufre, de hecho, la mayoría de las determinaciones están por debajo de las 10 ppm.

El principal motivo de los cambios en el contenido de Azufre en el producto están relacionados con el nivel de H_2S en el gas de recirculación de la unidad, el cual ha estado oscilando de manera importante a lo largo de todo el ciclo (ver Figura 5), la concentración de H_2S está íntimamente relacionada con el flujo del gas de reposición hacia la planta y por lo tanto con la Presión Parcial de H_2 en el reactor.



**Figura 5. Contenido de H_2S en el gas de reciclo
(valor recomendado: 1.54 % mol)**

El flujo del gas de reposición hacia la unidad es y ha sido una de las limitantes más importantes que ha presentado la planta a lo largo de su ciclo de operación, bajos flujos de gas de reposición invariablemente generan altas concentraciones de H_2S y bajas presiones parciales de H_2 en el reactor. En la Figura 6 se puede observar el comportamiento que el flujo del H_2 de reposición (ya se tiene en cuenta la pureza de este gas) ha tenido a lo largo del ciclo de operación, la línea en rojo, es el valor recomendado y requerido para mantener los niveles de H_2S de 1.54 % mol, que es el valor óptimo para la operación de este Sistema Catalítico.

Con el objetivo de maximizar el ciclo de operación, para el caso concreto de la unidad U-800-I de la Refinería de Cadereyta, se seleccionó un catalizador con una alta actividad y una buena estabilidad a las condiciones de operación de la planta. La alta actividad catalítica permitió minimizar la temperatura de inicio de corrida (TSOR), abriendo de esta manera una mayor ventana operativa, la estabilidad, definida como la desactivación mensual del catalizador ($^{\circ}K/mes$ o $^{\circ}C/mes$) permitirá maximizar el periodo en el cual el catalizador alcanza la temperatura de final de corrida (TEOR).

Otra característica importante que se consideró en la selección del Sistema Catalítico fue su selectividad, si bien es cierto que no es una variable tan crítica para el caso concreto que nos ocupa, dada la baja presión de operación y la naturaleza de la carga a alimentar, sí es importante para evitar pérdidas por la desintegración de las fracciones líquidas alimentadas.

El comportamiento de la temperatura de entrada al reactor a lo largo del ciclo de operación se presenta en la Figura 7, en ella se pueden observar claramente los periodos en que la unidad ha trabajado

produciendo ULSD y LSD. La línea punteada representa la TEOR para el presente ciclo de operación, esta temperatura fue calculada en base a la producción del ULSD de 15 ppm.

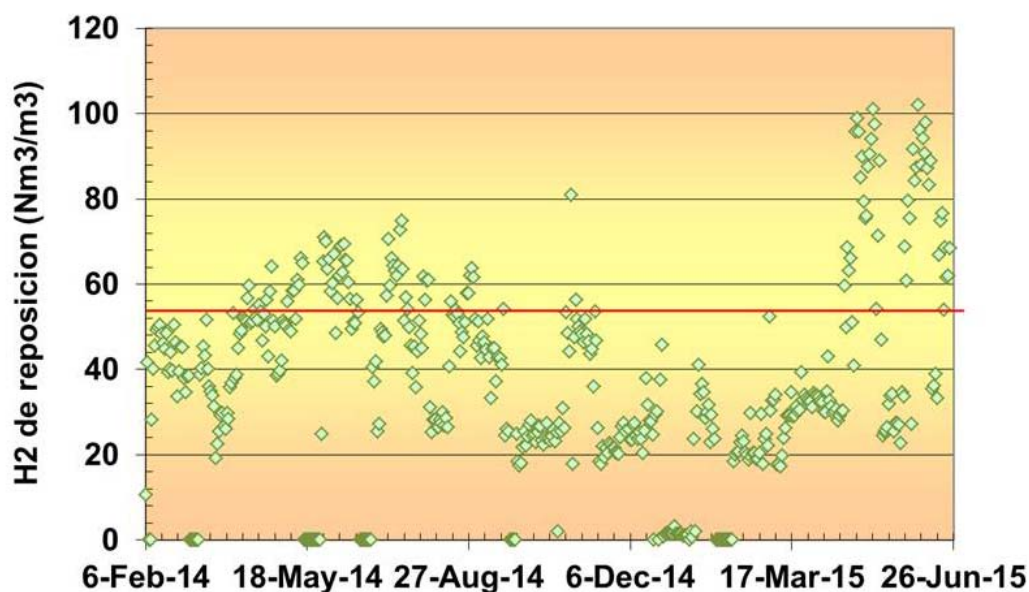


Figura 6. Flujo del H₂ de reposición (valor recomendado: 55 Nm³/m³)

En esta misma figura se puede observar la severidad de la reacción (expresada ésta como el Promedio Ponderado de la Temperatura en la Cama Catalítica, WABT por sus siglas en inglés) requerida para obtener la calidad de los productos demandados por Pemex Refinación, para este caso concreto la WABT se calculó utilizando la siguiente formula [4]:

$$WABT = Tent + 2 * (Tsal + Tent)/3$$

..... donde:

WABT = Promedio Ponderado de la Temperatura en la Cama Catalítica

Tent = Temperatura de entrada al reactor.

Tsal = Temperatura de salida del reactor

La línea continua representa la WABT de final de corrida y se consideró para su cálculo una diferencial de temperatura de reacción (ΔT en el reactor) del orden de los 18 °K (°C).

Para la unidad U-800-I, lo esperado es que la Temperatura de Entrada al Reactor y la WABT se comporten de manera similar, dado que sólo existe una sola cama de catalizador, sin embargo, cambios en la relación del comportamiento de estas variables son un indicativo que la naturaleza de la carga está cambiando, pues la ΔT en el reactor aumentaría y/o disminuiría como respuesta a estos cambios en la calidad de la alimentación a la planta [3].

En la Figura 7 se puede observar, que el incremento de la temperatura de entrada al reactor a lo largo del ciclo de operación ha sido suave y sostenido, no se observa ningún requerimiento brusco de temperatura, eso sugiere que, indiferentemente de lo ocurrido operacionalmente durante los 16 meses de lo que va del ciclo, la desactivación del catalizador es el resultado de un efecto de desactivación típico por envejecimiento del sólido catalítico. Asimismo, se observa que después de 16 meses de operación, la planta no ha requerido incrementar la Temperatura de Entrada al reactor más allá de los

623 °K (350 °C), valor que se encuentra muy por debajo de la TEOR, esto se puede explicar por dos razones: la primera, porque la unidad ha trabajado, en promedio, un 10 % por debajo del valor considerado en el diseño del Sistema Catalítico y segundo, porque la refinería tomó la decisión de cortar unos grados abajo el Gasóleo Ligero Primario y de esa manera reducir sensiblemente la presencia de compuestos nitrogenados en la carga a la planta.

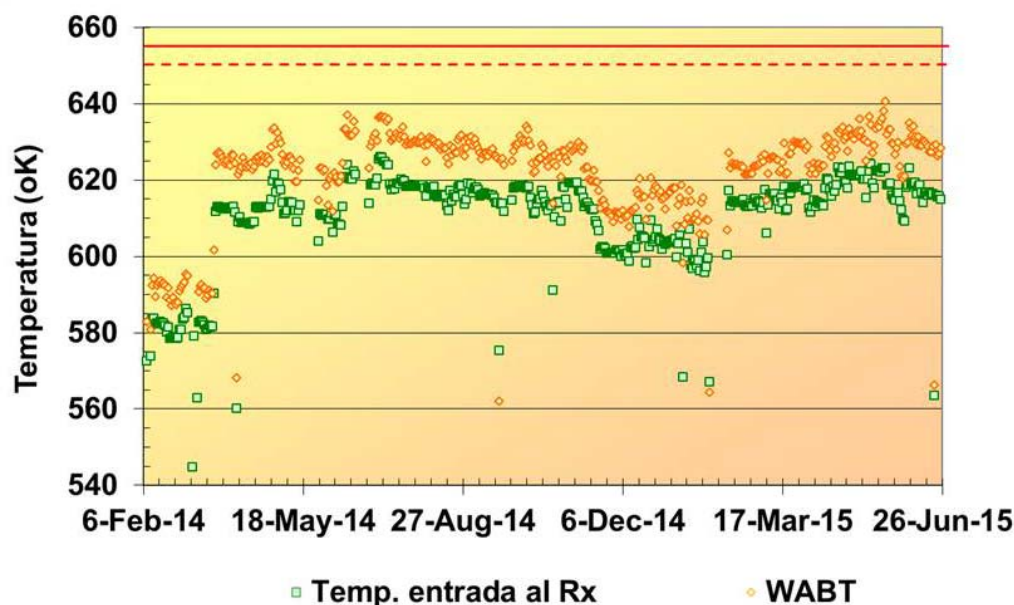


Figura 7. Evolución de la severidad de la reacción

Para fines prácticos, la ventana operativa que el Sistema Catalítico presenta es del orden de los 10 o 12 °K (°C), considerando que el final de la corrida está definido por la máxima temperatura de salida que puede alcanzarse en el calentador de reacción, la cual es consistente con la TEOR del reactor (línea punteada en la Figura 7).

Otra observación importante resultante de la Figura 7 es que la Temperatura de Entrada al Reactor y la WABT presentan un comportamiento similar, lo que nos permite concluir que no han existido cambios importantes en las propiedades físicas y químicas de la mezcla que se está alimentando a la unidad, lo que ha repercutido de manera favorable en la estabilidad del catalizador.

Evaluación de la Desactivación del Sistema Catalítico:

A nivel industrial, la manera más frecuente para cuantificar la desactivación de un catalizador es midiendo la diferencial entre la severidad requerida para alcanzar un producto de determinada calidad con el catalizador fresco y la severidad requerida para obtener ese mismo producto conforme va avanzado el ciclo de operación. Por lo general, en el caso de los procesos de hidrotratamiento, la severidad se define como la WABT del reactor y la calidad del producto en función del contenido de Azufre que se desee obtener, sin embargo, estos factores están afectados de manera importante, tanto por la calidad de la carga hacia la unidad, como por las condiciones de operación que tiene la planta, los cuales varían a lo largo del ciclo de operación. Por lo anterior, para calcular la desactivación de un Sistema Catalítico industrial, como un primer paso, se requiere tener una severidad de referencia, normalmente denominada WABT Base, la cual está referida, generalmente, a los parámetros de operación y calidad de carga considerados en el diseño del Sistema Catalítico y que nos va a permitir obtener los parámetros intrínsecos del catalizador con los cuales se puede calcular la denominada

WABT Normalizada, la cual se puede definir como la severidad requerida para obtener, con un catalizador nuevo (cero de desactivación), en una fecha dada, a las condiciones de operación y calidad de carga utilizados en esa fecha, el producto obtenido en la unidad industrial que se está evaluando. La diferencia entre la WABT Normalizada con la WABT que se tiene en la unidad el día respectivo nos permite conocer la Desactivación Aparente que presenta el catalizador. Es lógico suponer que este cálculo es sumamente sensible a la calidad de los datos obtenidos de la unidad y del laboratorio. La Desactivación Aparente nos permite conocer la velocidad de desactivación que el catalizador presenta a lo largo de la corrida, no nos da información de la desactivación real (desactivación absoluta o cinética) que presenta el catalizador, sin embargo la velocidad de desactivación nos permite predecir de manera confiable el tiempo remanente que tiene el ciclo de operación respectivo. En la Figura 8 se muestra la Desactivación Aparente que el Sistema Catalítico cargado en la Planta U-800-I presenta a lo largo de los 16 meses de operación. En esta figura se observan dos series de puntos, uno correspondiente a la desactivación que muestra la unidad durante la obtención de ULSD (triángulos verdes) y el otro (puntos rojos) cuando está produciendo LSD.

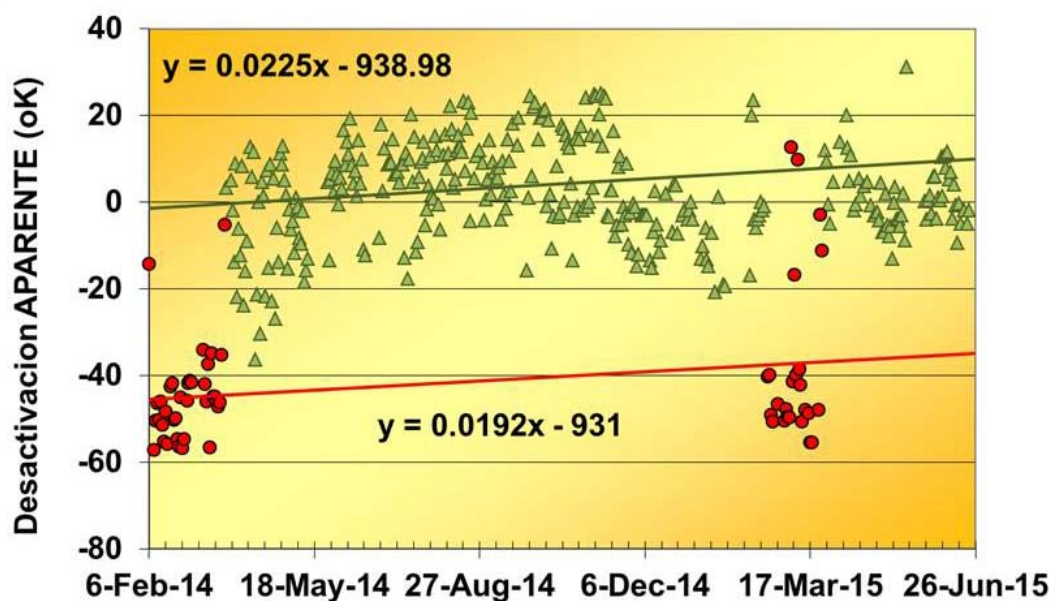


Figura 8. Desactivación Aparente

De la Figura 8 se pueden obtener cinco conclusiones importantes:

- El modelo es consistente, independientemente de la calidad del producto obtenido. Dado que la referencia del WABT Base es un Diésel de 15 ppm, cuando la unidad opera para producir LSD el modelo detecta un catalizador hiperactivo.
- Las pendientes de las líneas de desactivación calculadas presentan pendientes similares, 0.0225 y 0.0192.
- La pendiente que representa la operación para la obtención del ULSD es ligeramente más pronunciada, lo que representa una velocidad de desactivación mayor en aproximadamente 0.10 – 0.15 °K/mes.
- Cuando la unidad está produciendo ULSD (15 ppm) presenta una desactivación de entre, 0.7 – 0.8 °K/mes (°C/mes).
- Durante la producción de LSD (400 ppm) la desactivación es de 0.6 – 0.7 °K/mes (°C/mes), un 14 – 18 % menor que en el caso del ULSD.

Conclusiones:

La experiencia de Pemex Refinación en la producción del ULSD de 15 ppm en unidades de media presión (54 bares a la entrada del reactor y una Presión Parcial de H_2 promedio en la zona de reacción de 34 bares) ha sido exitosa, después de 16 meses de operación, procesando una mezcla con más del 45 % vol. de GOLP, el Sistema Catalítico aún presenta una actividad remanente que pronostica que el ciclo puede extenderse a más de 24 meses de operación.

Las modificaciones de baja inversión realizadas en el reactor de la unidad U-800-I de la Refinería de Cadereyta (Plato Distribuidor, Colector de Fondo del Reactor y catalizador de alta actividad) fueron claves para el éxito de la segunda parte del proyecto de Pemex Refinación.

Una de las variables críticas para alcanzar los niveles de Azufre de 15 ppm o menos es el contenido del H_2S en el gas de recirculación de la unidad, concentración que está íntimamente relacionada con la pureza y la cantidad del gas de reposición hacia la planta.

La caracterización de las corrientes que conforman la carga a la unidad es crítica, en especial en lo que al contenido de Nitrógeno Total se refiere, modificaciones menores en la TFE del corte más pesado, el GOLP, han tenido un impacto importante en la severidad requerida para obtener el ULSD y por lo tanto en la estabilidad del catalizador.

Para asegurar el éxito de un proyecto de esta naturaleza es muy importante tener un procedimiento de adquisición basado en pruebas de planta piloto y una excelente interrelación entre el proveedor del catalizador y el área técnica de la parte productiva.

Bibliografía:

- [1] Hugo Flores del Campo (Pemex Refinación, Refinería de Cadereyta, N.L., México)
Producción Temprana de DUBA con Nebula: un caso de éxito.
LIII Convención Nacional 2013, del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos (Cancún Quintana Roo, México)
- [2] Antón Álvarez, Sergio Ramírez, Jorge Ancheyta, y Luis M. Rodríguez.
Key Role of Reactor Internals in Hydroprocessing of Oil Fractions
Energy & Fuels 2007, 21, 1731-1740
- [3] Gates, Katze ans Schuit
Chemistry of Catalytic Process
McGraw-Hill Book Company, 1979
- [4] Academy of Albemarle Corporation'
Albemarle Hydroprocessing Course, Galveston, Tx, U.S.A.

CV de los autores:

Ing. Carlos Saúl Álvarez Islas.

Ingeniero Químico Petrolero del Instituto Politécnico Nacional de México. Ha trabajado durante 29 años para Petróleos Mexicanos (Pemex) en las Refinerías de Salamanca, Cadereyta y Madero. Actualmente ocupa el puesto de Especialista Técnico en la Evaluación de Catalizadores de Hidrotratamiento y Soporte Técnico para las Unidades de Coquización Retardada de la Gerencia de Ingeniería de Procesos de Pemex Refinación.

Ph.D. Luis Miguel Rodríguez Otal.

Ingeniero Químico de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Guadalajara y Doctorado en Ciencias Químicas – catálisis - de la Universidad Nacional Autónoma de México. Trabajó durante 33 años para Petróleos Mexicanos (Pemex) en la Refinería de Salamanca y en

Oficinas Centrales en la Gerencia de Ingeniería de Procesos de Pemex Refinación. Desde el 2011 labora en Albemarle Corporation como Gerente Técnico de Catalizadores de Refinación para México y Centro América.

Agradecimientos:

Ph. D. Patricia Perez Romo / Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).
Ing. Cirilo Gonzalez Hendrich / Albemarle Corporation.